

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-274909

(43)Date of publication of application : 21.10.1997

(51)Int.Cl.

H01M 4/04

H01M 4/02

(21)Application number : 08-104809

(71)Applicant : DAINIPPON PRINTING CO LTD

(22)Date of filing : 03.04.1996

(72)Inventor : MIYANOWAKI SHIN

**SATO KOJI**

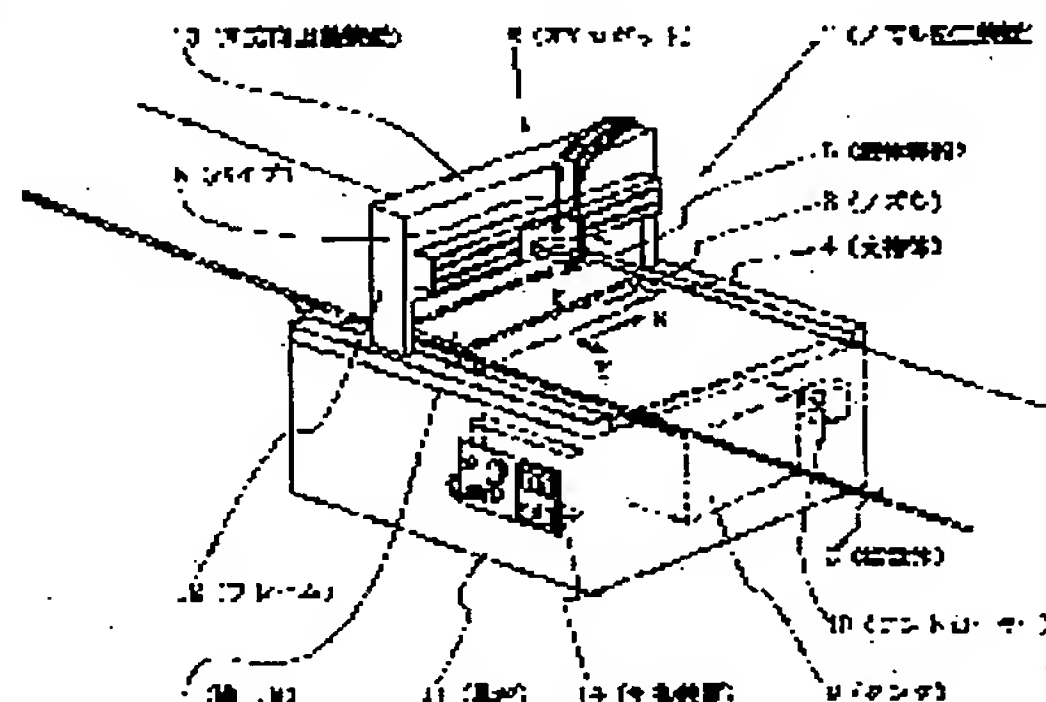
MIYAZAKI YUICHI

(54) ELECTRODE PLATE FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To enable a current collector to be accurately coated with coating liquid in a pattern at a high speed and reduce the loss of expensive active substance by coating only a required region of the current collector with the coating liquid by the use of a nozzle coating device.

**SOLUTION:** While coating liquid is supplied under pressure from a coating liquid tank 9 to a liquid container 6 via a controller 10, the container 6 (a nozzle 3) is linearly moved in an X direction by an X-direction driving device 13, thereby forming a first coating line. Since the coating liquid isn't discharged from the nozzle 3 upon completion of the coating of the first coating line, the thickness of a coated surface 7 at the terminal end of the coating line cannot become thicker than other portions. Subsequently, after a current collector 5 is fed by one pitch in a Y direction, the nozzle 3 is driven in a direction opposite to that of the first coating line by the device 13, thereby forming a second coating line. By repeating the above-described lines, the predetermined coated surface 7 is formed on the current collector having a given width. A coating film can be formed by drying the coated surface 7.



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-274909

(43)公開日 平成9年(1997)10月21日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	4/04		H 0 1 M	A
	4/02		4/02	B

審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平8-104809

(22)出願日 平成8年(1996)4月3日

(71)出願人 000002897

大日本印刷株式会社

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(72)発明者 宮之脇 伸

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(72)発明者 佐藤 康志

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(72)発明者 宮崎 祐一

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

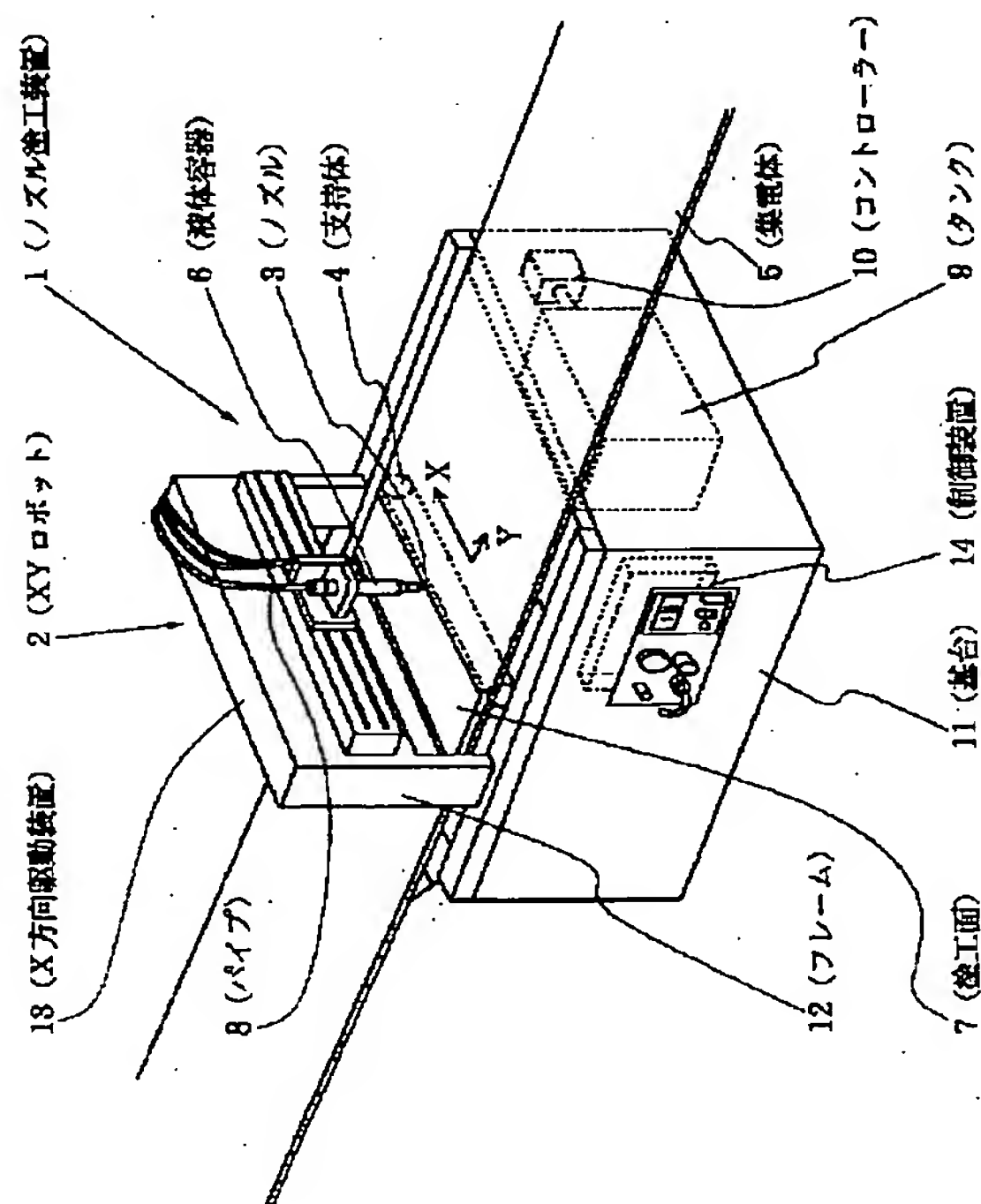
(74)代理人 弁理士 吉田 勝広 (外1名)

(54)【発明の名称】 非水電解液二次電池用電極板及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 集電体面に、活物質層形成用塗工液をパターン状に、高速で且つ正確に塗工することができ、しかも高価な活物質材料のロスが少ない非水電解液二次電池用電極板及びその製造方法を提供すること。

【解決手段】 集電体面に活物質と結着剤とからなる電極用塗工液を塗工して活物質層を形成する非水電解液二次電池用電極板の製造方法において、上記塗工液を集電体面の必要領域のみにノズル塗工装置により塗工して活物質層を形成することを特徴とする非水電解液二次電池用電極板及びその製造方法。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 集電体面に活物質と結着剤とからなる電極用塗工液を塗工して活物質層を形成する非水電解液二次電池用電極板の製造方法において、上記塗工液を集電体面の必要領域のみにノズル塗工装置により塗工して活物質層を形成することを特徴とする非水電解液二次電池用電極板の製造方法。

【請求項2】 活物質層を形成する必要のない領域が、端子の取り出し部分である請求項1に記載の非水電解液二次電池用電極板の製造方法。

【請求項3】 請求項1～2に記載の製造方法を用いて作製したことを特徴とする非水電解液二次電池用電極板。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、例えば、リチウムイオン二次電池に代表される非水電解液二次電池用電極板（以下単に「電極板」という）及びその製造方法に関し、更に詳しくは端子取り出し部を除いて集電体面にパターン状の活物質層を経済的に形成することができる電極板及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、電子機器や通信機器の小型化及び軽量化が急速に進んでおり、これらの駆動用電源として用いられる二次電池に対しても小型化及び軽量化の要求が強くなってきている。これらの要求に対して、従来のアルカリ蓄電池に代わって、高エネルギー密度で且つ高電圧を有するリチウムイオン二次電池に代表される非水電解液二次電池が提案されている。

【0003】又、二次電池の性能に大きく影響を及ぼす電極板に関しては、充放電サイクル寿命を延長させるために、又、高エネルギー密度化のために薄膜大面積化を図ることが提案されている。例えば、特開昭63-10456号公報や特開平3-285262号公報等に記載されているように、金属酸化物、硫化物、ハロゲン化物等の正極活物質粉末に、導電剤及び結着剤（バインダー）を適当な湿潤剤（溶媒）に分散溶解させて、ペースト状の活物質塗工液を調製し、金属箔からなる集電体を基体とし、該基体上に上記塗工液を塗工後、乾燥して塗工層（活物質層）を形成して得られる電極板が開示されている。

【0004】この際、結着剤として、例えば、ポリフッ化ビニリデン等のフッ素系樹脂、又はシリコーン・アクリル共重合体が用いられている。又、負極電極板は、カーボン等の負極活物質に結着剤を適当な湿潤剤（溶媒）に溶解させたものを加えて、ペースト状の活物質塗工液を調製し、金属箔集電体に塗工して得られる。

【0005】上記塗工型の電極板において、活物質塗工液の調製に用いられる結着剤は、非水電解液に対して電気化学的に安定であって、電解液へ溶出しな

くには塗工をすることから何らかの溶媒に可溶である必要がある。上記の活物質塗工液を金属箔集電体に塗工して得られる電極板において、塗工及び乾燥されて形成される活物質層（塗工層）は可撓性が十分であり、電池の組立工程及び充放電時に、剥離、脱落、ひび割れ等が生じないように十分な密着性を有することが要求される。

## 【発明が解決しようとする課題】

【0006】ところで、塗工電極板には、活物質層が形成された部分（塗工部）と集電体が露出している部分（未塗工部）の両方が存在することが必要であり、この未塗工部は集電体から端子を取る場合、或いは、電池の組み立て時に電極が不要となる部分を形成する場合等を使用される。従って、最終的に得られる電極板は、集電体上に所定のパターンで活物質層を形成することが望ましい。しかしながら、従来の一般的な塗工機、例えば、ダイコーターを用いて塗工する方法で、集電体面に塗工部（活物質層）と非塗工部（活物質層の境界や端子取り出し部）を連続的且つ高速で作製するには、塗工液が集電体面に対して接触する状態と接触しない状態を繰り返すことが必要である。これには、ダイコーター部のダイヘッド部分のスライドが起こり、塗工液の接触と非接触とを繰り返すことが必要となる。

【0007】例えば、集電体面の塗工部の長さが60cmで、非塗工部の長さが5cmの如く設定して連続塗工を行うと、塗工機による塗工速度が増加するにつれ、塗工液と集電体面との非接触時間が短くなる。その結果、塗工液をパターン状に塗工するための機械的制御が難しくなり、正確な塗工部と非塗工部とを連続的にパターン状に形成することができず、又、高価な活物質の浪費が生じる。一方、塗工液の塗工速度を低下させれば、上記問題は発生しないが、電極板の生産性に問題が生じる。従って本発明の目的は、上記従来技術の問題点を解決し、集電体面に、活物質塗工液をパターン状に、高速で且つ正確に塗工することができ、しかも高価な活物質のロスが少ない電極板の製造方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的は以下の本発明によって達成される。即ち、本発明は、集電体面に活物質と結着剤とからなる電極用塗工液を塗工して活物質層を形成する電極板の製造方法において、上記塗工液を集電体面の必要領域のみにノズル塗工装置により塗工して活物質層を形成することを特徴とする電極板及びその製造方法である。本発明によれば、電極用塗工液の塗工に、ノズル塗工装置を用いることによって、集電体面に、活物質塗工液をパターン状に、高速で且つ正確に塗工することができ、しかも高価な活物質のロスが少ない。

【0009】

【発明の実施の形態】次に好ましい実施の形態を挙げて本発明を更に詳細に説明する。本発明の方法は、先ず活



物質と結着剤とそれらの分散媒体とを用いて電極用塗工液を調製する工程、該塗工液をノズル塗工装置を用いて集電体面にパターン状に塗工する工程、塗工後に塗工層から分散媒体を除去する工程、更には必要に応じて活物質層の表面を平坦化する工程からなる。

【0010】本発明の電極板に用いられる集電体としては、例えば、アルミニウム、銅等の金属箔が好ましく用いられる。金属箔の厚さとしては、5～30 $\mu\text{m}$ 程度のものを用いる。本発明では、上記集電体の一方の表面に正極活物質層又は負極活物質層を形成する。集電体と正極活物質層或いは負極活物質層との密着性を向上させるために、集電体の一方の表面にカップリング剤層を形成してもよい。カップリング剤層の形成に使用するカップリング剤としてはシラン系、チタネート系、アルミニウム系等のカップリング剤があり、これらの中から集電体及び活物質層との密着性に優れたカップリング剤を選択して使用する。

【0011】シラン系カップリング剤としては、例えば、 $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロビルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -(2-アミノエチル)アミノプロビルメチルジメトキシシラン、 $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロビルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロビルトリメトキシシラン、N- $\beta$ -(N-ビニルベンジルアミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロビルトリメトキシシラン・塩酸塩、 $\gamma$ -グリシドキシプロビルトリメトキシシラン、アミノシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロビルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、 $\gamma$ -クロロプロビルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、 $\gamma$ -アニリノプロビルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス( $\beta$ -メトキシエトキシ)シラン、オクタデシルジメチル[3-(トリメトキシシリル)プロピル]アンモニウムクロライド、 $\gamma$ -クロロプロビルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロビルメチルジメトキシシラン、メチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン等が挙げられる。

【0012】チタネート系カップリング剤としては、例えば、イソプロビルトリイソステアロイルチタネート、イソプロビルトリドデシルベンゼンスルホニルチタネート、イソプロビルトリス(ジオクチルバイロホスフェート)チタネート、テトライソプロビルビス(ジオクチルホスファイト)チタネート、テトラオクチルビス(ジトリデシルホスファイト)チタネート、テトラ(2, 2-ジアリルオキシメチル)ビス(ジトリデシル)ホスファイトチタネート、ビス(ジオクチルバイロホスフェート)オキシアセテートチタネート、ビス(ジオクチルバイロホスフェート)エチレンチタネート、イソプロビルトリオクタノイルチタネート、イソプロビルジメタクリ

ルイソステアロイルチタネート、イソプロビルイソステアロイルジアクリルチタネート、イソプロビルトリ(ジオクチルホスフェート)チタネート、イソプロビルトリクミルフェニルチタネート、イソプロビルトリ(N-アミドエチル・アミノエチル)チタネート、ジクミルフェニルオキシアセテートチタネート、ジイソステアロイルエチレンチタネート等が挙げられる。

【0013】アルミニウム系カップリング剤としては、例えば、アセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレート等が挙げられる。上記カップリング剤において本発明の目的に最も有効なカップリング剤は、メルカプト基、アミノ基又はビニルベンジルアミノエチル基を末端基として有するカップリング剤である。

【0014】上記カップリング剤からなる層を集電体の一方の表面に形成する方法としては、カップリング剤を水/有機溶媒混合液に溶解させた溶液、或いはカップリング剤を有機溶媒に溶解させた溶液を集電体の一方の表面に塗工する方法がある。この時、カップリング剤の加水分解を促進させるために、塗工液のpHを3～5に調節してもよい。又、カップリング剤の加水分解用触媒としては、例えば、塩酸、酢酸等を添加してもよい。カップリング剤と集電体表面との脱水反応を促進させるためにはカップリング剤を塗工後、温度120～130 $^{\circ}\text{C}$ で加熱してもよい。上記のカップリング剤用の有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、トルエン、ベンゼン、アセトン、テトラヒドロフラン、セロソルブメチル等が挙げられる。

【0015】カップリング剤を金属箔集電体の一方の表面に塗工する方法としては、グラビアコート、グラビアリバーコート、ロールコート、マイヤーバーコート、ブレードコート、ナイフコート、エアナイフコート、スロットダイコート、スライドダイコート、ディップコート等が挙げられ、塗工したカップリング剤層の乾燥厚みとしては0.001～5 $\mu\text{m}$ の範囲が好ましい。

【0016】本発明で用いられる正極活物質としては、例えば、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 等のリチウム酸化物、 $\text{TiS}_2$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 等のカルコゲン化合物のうちの一つ、或いは複数種が組み合わせて用いられる。一方、負極活物質としては、金属リチウム、リチウム合金、或いはグラファイト、カーボンブラック、アセチレンブラック等の炭素質材料、又はリチウムイオンをインターカレートする材料が好ましく用いられる。特に、 $\text{LiCoO}_2$ を正極活物質として、そして炭素質材料を負極活物質として用いることにより、4V程度の高い放電電圧のリチウム系二次電池が得られる。

【0017】これらの活物質は形成される塗工層中に均一に分散されるのが好ましい。このため、本発明においては、活物質として1～100 $\mu\text{m}$ の範囲の粒径を有し、平均粒径が10 $\mu\text{m}$ 程度の粉体を用いるのが好まし

い。上記活物質を含む塗工液の調製に用いられる結着剤としては、例えば、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアクリル酸エステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリウレタン樹脂、セルロース樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリビニル樹脂、フッ素系樹脂及びポリイミド樹脂等の熱可塑性樹脂、又はゴム系の樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂等の熱硬化性樹脂、アクリレートモノマー又はオリゴマー或いはそれらの混合物からなる電離放射線硬化性樹脂、更にはこれらの各種樹脂の混合物を使用することができる。

【0018】本発明で使用する活物質塗工液の具体的な調製方法について説明する。先ず、上記に挙げたような材料から適宜に選択された結着剤と粉末状の活物質とを、トルエン、メチルエチルケトン、N-メチルピロリドン或いはこれらの混合物等の有機溶媒からなる分散媒体中に入れ、更に必要に応じて導電剤を混合させた組成物を、従来公知のホモジナイザー、ボールミル、サンドミル、ロールミル等の分散機を用いて混合分散することによって調製する。

【0019】上記塗工液の調製において、塗工液全体を100重量部とした場合、その中で活物質と結着剤の合計が約40～80重量部、活物質と結着剤の比率は9：1～8：2の範囲であることが望ましい。そして残分が分散媒体及びその他の添加剤である範囲が好ましい。塗工液をノズル塗工装置で塗工するためには、得られる塗工液の粘度を約10,000～100,000c.p.s.の範囲に調整することが好ましい。上記塗工液の調製に際して必要に応じて添加する導電剤としては、例えば、グラファイト、カーボンブラック、アセチレンブラック等の炭素質材料が用いられる。

【0020】本発明の主たる特徴は、上記塗工液をノズル塗工装置を用いて集電体面にパターン状に塗工して活物質層を形成することである。本発明で使用するノズル塗工装置について図を参照して説明すると、該ノズル塗工装置1とは、XYロボット2とノズル3とからなり、ノズル塗工装置1はXYロボット2と水平に位置している支持体4上をY方向に移動できる集電体5にディスペンサーと称される液体容器6内の塗工液をその下端のノズル3から吐出しつつ、集電体5の表面に沿ってX方向に液体容器6を駆動することによって、集電体5の表面に塗工液を塗工して塗工面7を形成するものである。

【0021】前記液体容器6には、可撓性パイプ8を介して塗工液タンク9からコントローラ10を経て塗工液が供給されるようになっている。前記XYロボット2は、支持体4を含む基台11上を、支持体4の上方を跨ぐようにして設置された門型フレーム12上に取り付けられ、X方向に往復動自在であって且つ前記液体容器6を支持するX方向駆動装置13を含んで構成されている。

【0022】前記X方向駆動装置13のX方向の移動及

び前記塗工液のためのコントローラ10は、基台11に設けられた制御装置14によって制御されるようになっている。前記ノズル3の下端吐出口は、集電体5の表面に接近して設置され、両者の隙間は塗工液の塗工によって形成される塗工面7の目標塗工膜厚と一致するようにされている。

【0023】又、制御装置14はX方向駆動装置13の送りを次のように制御する。例えば、X方向駆動装置13によって液体容器6（ノズル3）を、X方向にライン状に往復動させつつ、その往復の片道毎に、支持体4をY方向に所定ピッチだけ搬送するようにされている。ここで、前記ピッチはノズル3による塗工液の塗工ライン幅よりも大きくならないようにされ、これによって、ノズル3の塗工ラインはY方向に隣接する塗工ラインと隙間なく塗工されるものである。

【0024】前記塗工ラインの幅方向のピッチは、前記ノズル3の吐出口の径、吐出圧力、塗工液の粘度及び表面張力を含む性質により決定するものとする。又、例えば、前記制御装置14は、ノズル3がX方向に駆動され1本の塗工ラインを形成した後、集電体5がY方向に1ピッチだけ搬送される際にコントローラ10を介して液体容器6への加圧を遮断し、ノズル3からの塗工液の吐出を中止させるように構成されている。

【0025】次に、上記ノズル塗工装置1により、集電体5上に塗工液を塗工する過程について説明する。液体容器6にコントローラ10を介して塗工液タンク9から塗工液を加圧供給しつつ、X方向駆動装置13によって、液体容器6（ノズル3）をX方向に直線状に移動させ、第1の塗工ラインを形成する。尚、塗工ライン形成中は、液体容器6への加圧は一定圧力とする。第1の塗工ラインの塗工が終了した時、ノズル3からの塗工液の吐出がなされないので、塗工ラインの終端で塗工面7の膜厚が他の部分よりも厚く形成されることがない。次に、集電体5がY方向に1ピッチ搬送された後、前記第1の塗工ラインと反対方向にノズル3がX方向駆動装置13によって駆動され、第2の塗工ラインが塗工及び形成される。

【0026】以上の繰り返しによって、例えば、320mm幅の集電体上に、300mm×600mmの塗工面7を得られ、乾燥することによって、塗工膜を形成することができる。又、ノズル3を制御装置14によってXY方向に制御し、且つ集電体5を搬送することによって、集電体5の所定領域にのみ塗工液を塗工することができる。即ち、塗工面のパターンニングができる。上記ノズル塗工装置1におけるノズル3の下端吐出口の断面は、真円形、楕円形、スリット状、或いは複数の小ノズルからなるマルチノズル等としてもよい。

【0027】前記ノズル3の断面が楕円形及びスリット状の場合には、塗工ラインの幅が広がるので、塗工速度が向上される。更に、ノズル塗工装置1においてノズ



ル3は1本のみではなく、これをY方向に塗工ラインのピッチの整数倍の定間隔で複数本設けるようにしてもよい。この場合に、Y方向に先行するN本目のノズルと

(N+1)本目のノズルとの間隔、及び(N+2)本目のノズルと(N+1)本目のノズルとの間隔が、前述の如く、Y方向ピッチの整数倍で且つ等しくなるように設定されている。又、各ノズルはX方向及びY方向に共に同期して、或いは非同期で駆動される。

【0028】この複数のノズルを用いる場合も、該複数のノズルによって塗工面への塗工液の塗工が分担されるので、塗工速度を向上させることができる。尚、上記ノズル塗工装置1においては、Y方向に集電体5が搬送され、且つ液体容器6がX方向駆動装置13によってX方向に駆動することにより、ノズル3で、集電体5の所定領域に塗工液を塗工するものであるが、本発明はこれに限定されるものではなく、集電体5を固定して、液体容器6をXY方向に駆動して、塗工液を塗工するようにしてもよい。

【0029】又、上記ノズル塗工装置1において、ノズル3と集電体5の塗工面7との間隔は目的とする塗工面7の膜厚と等しくしたものであるが、本発明はこれに限定されるものでなく、ノズル3を集電体5から大きく離間させて、ノズル3から糸状に垂れ下がる塗工液によって、塗工ラインを形成するようにしてもよい。又、ノズル3と集電体5との間隔を、目標とする塗工面7の膜厚よりも小さくして、塗工液を塗工するようにしてもよい。

【0030】次に乾燥工程において、以上の如くしてパターン状に形成された塗工層から分散媒体を除去することにより、目的とする活物質層を得る。前記乾燥工程における熱源としては、熱風、赤外線、マイクロ波、高周波等及びそれらの組み合わせが挙げられる。又、乾燥工程において集電体をサポートする金属ローラーや金属シート等が熱を放出することによって塗工層を乾燥させてもよい。乾燥後の活物質層の厚さは10~200 $\mu$ m、好ましくは50~150 $\mu$ mの範囲であり、このような厚さになるように前記塗工時の塗工量を設定する。

【0031】更に、上記のようにして塗工及び乾燥処理して形成された塗工層の均質性をより向上させるために、塗工層の乾燥途中に、その表面にポリエチレンテレフタレートフィルム等の表面平滑なフィルムを軽く圧着及び剥離して塗工層表面を平滑化させる工程を組み込んでもよい。又、乾燥後においては、塗工層に金属ローラー、加熱ローラー、シートプレス機等を用いてプレス処理を施して表面を平滑化することもできる。この際のプレス条件としては、500kgf/cm<sup>2</sup>未満では塗工層の均一性が得られにくく、又、7,500kgf/cm<sup>2</sup>を超えると、集電体基材を含めた電極板自体が破損してしまうため、プレス条件は500~7,500kgf/cm<sup>2</sup>の範囲が好ましい。更に好ましくは3,000

~5,000kgf/cm<sup>2</sup>の範囲である。更に、上記の電極板を用いて電池の組み立て工程に移る前に、電極板の活物質塗工層中の水分を除去するために、更に加熱処理や減圧処理等を行うことが好ましい。

【0032】以上のようにして作製した本発明の正極及び負極の電極板を用いて、例えば、リチウム系二次電池を作製する場合には、電解液として、溶質のリチウム塩を有機溶媒に溶かした非水電解液が用いられる。非水電解液を形成する溶質のリチウム塩としては、例えば、LiClO<sub>4</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiPF<sub>6</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiCl、LiBr等の無機リチウム塩、及びLiB(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>、LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、LiC(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、LiOSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、LiOSO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>、LiOSO<sub>2</sub>C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>、LiOSO<sub>2</sub>C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>、LiOSO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>F<sub>11</sub>、LiOSO<sub>2</sub>C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>等の有機リチウム塩等が用いられる。

【0033】この際に使用される有機溶媒としては、環状エステル類、鎖状エステル類、環状エーテル類、鎖状エーテル類等が挙げられる。環状エステル類としては、例えば、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、ピニレンカーボネート、2-メチルγ-ブチロラクトン、アセチルγ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン等が挙げられる。鎖状エステル類としては、例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、メチルエチルカーボネート、メチルブチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、エチルブチルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、ブチルプロピルカーボネート、プロピオン酸アルキルエステル、マロン酸ジアルキルエステル、酢酸アルキルエステル等が挙げられる。

【0034】環状エーテル類としては、例えば、テトラヒドロフラン、アルキルテトラヒドロフラン、ジアルキルアルキルテトラヒドロフラン、アルコキシテトラヒドロフラン、ジアルコキシテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、アルキル-1,3-ジオキソラン、1,4-ジオキソラン等が挙げられる。鎖状エーテル類としては、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、ジエチルエーテル、エチレングリコールジアルキルエーテル、ジエチレングリコールジアルキルエーテル、トリエチレングリコールジアルキルエーテル、テトラエチレングリコールジアルキルエーテル等が挙げられる。

【0035】

【実施例】次に実施例及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。尚、文中「部」とあるのは「重量部」である。

実施例1

まず、正極活物質塗工液を以下の方法により調製した。粒径が1~100 $\mu$ mであり、平均粒径10 $\mu$ mのLi

CoO<sub>2</sub>粉末90部、導電剤としてグラファイト粉末5部、結着剤としてポリフッ化ビニリデン樹脂（ダイキン工業（株）製、ネオフロンVDF VP-850）4部及びN-メチルピロリドン20部の配合比で、予めポリフッ化ビニリデンをN-メチルピロリドンにて溶解したワニスを作製した後、そのワニスを用いブラネタリーミキサー（（株）小平製作所製）にて30分間粉末を攪拌混合することにより、スラリー状の正極活物質塗工液を得た。この塗工液の粘度は39,000cpsであった。

【0036】厚さ20μm、幅320mmのアルミ箔集電体上にノズル塗工装置を用い、ノズル内径0.92mm、圧力0.2kgf/cm<sup>2</sup>にて上記正極活物質塗工液を300×500mmの面積に塗工した。塗工時の集電体の送りピッチは1mmで、ノズルの速度は30mm/sec.の条件で行った。ノズルの先端は通常の針の形状と異なり、幅広い形状をしており、一回の塗工幅は30mmとなっている。

【0037】140℃のオープン中にて乾燥後、5,000kgf/cm<sup>2</sup>の条件でプレスを行って膜を均一にした。次に80℃の真空オープン中で48時間熟成して水分を除去して、膜厚100μmの活物質層を有する正極電極板を得た。

【0038】次に負極活物質塗工液を次のようにして調製した。グラファイト粉末85部、結着剤としてポリフッ化ビニリデン樹脂（ダイキン工業（株）製、ネオフロンVDF VP-850）15部及び分散媒体としてN-メチルピロリドン225部の配合比で、分散機で8,000回転させて粉末を分散させ、負極活物質塗工液を得た。この塗工液の粘度は32,500cpsであった。

【0039】前記正極電極板の場合と同様にして、負極集電体である圧延銅箔上にノズル塗工装置を用いて塗工し、以下正極電極板の場合と同様にして負極電極板を得た。以上の正極電極板及び負極電極板の作製においては、それぞれの塗工液の使用ロスが極めて少なく、殆どすべての塗工液が有効利用され、最終的に電極板の製造コストが低下した。

#### 【0040】実施例2

まず、正極活物質塗工液を以下の方法により調製した。粒径が1~100μmであり、平均粒径が10μmのLiCoO<sub>2</sub>粉末90部、導電剤としてグラファイト粉末5部、結着剤としてNBR（アクリロニトリル-ブタジエン共重合樹脂）4部、アクリレートモノマーであるカヤラッドPM-1（日本化薬（株）製）0.5部、多官能アクリレートモノマーであるカヤラッドDPHA（日本化薬（株）製）0.5部及びトルエン20部の配合比で分散機にて30分間攪拌混合することにより、スラリー状の正極活物質塗工液を得た。この塗工液の粘度は35,000cpsであった。

【0041】次いで厚さ20μm幅320mmのアルミ箔集電体上に、上記塗工液を実施例1と同様の方法によりノズル塗工装置を使って、乾燥塗工層の厚みとして126μmとなるように塗工及び乾燥後、低エネルギー電子線照射装置を用い、180kVの加速電圧で10Mradの線量を塗工層面から照射し、結着剤を架橋させた。その後80℃のオープン中にて乾燥後、140℃のオープンにて2分間乾燥させた。次に5,000kgf/cm<sup>2</sup>の条件でプレスを行って膜を均一にした。更に80℃の真空オープン中で48時間熟成して水分を除去して正極電極板を得た。

【0042】次に負極活物質塗工液を以下のようにして作製した。実施例1で用いたと同様のグラファイト粉末85部、結着剤としてNBR（アクリロニトリル-ブタジエン共重合樹脂）10部、アクリレートモノマーであるカヤラッドPM-1（日本化薬（株）製）3部、多官能アクリレートモノマーであるM-315（東亜合成化学工業（株）製）1部及び分散媒体としてトルエン225部の配合比で分散機としてホモジナイザーを用い8,000回転で分散させて、スラリー状の負極活物質塗工液を得た。この塗工液の粘度は31,000cpsであった。

【0043】上記塗工液を上記正極板と同様の方法により乾燥塗工層の厚みとして156μmとなるように塗工し、乾燥後、電子線照射装置を用い、180kVの加速電圧で20Mradの線量を塗工層面から照射し、結着剤を架橋させた。以下正極電極板の場合と同様にして負極電極板を得た。以上の正極電極板及び負極電極板の作製において、それぞれの塗工液の使用ロスが極めて少なく、殆どすべての塗工液が有効利用され、最終的に電極板の製造コストが低下した。

#### 【0044】比較例1

実施例1で用いたものと同じ集電体、正極活物質塗工液及び負極活物質塗工液を用い、塗工方法として、いずれもダイコーターを用いて、ダイからの塗工液の吐出量を制御することにより、実施例1と同様にして塗工部及び非塗工部を形成して、それぞれ正極電極板及び負極電極板を作製した。その結果、塗工速度の上昇により塗工膜の形状が四角形から歪む傾向があった。更に該塗工膜を乾燥後にスリットして短冊状の電極板とした。しかしながら、端子となる部分の長さが個々の短冊により違いがあり、又、活物質量が個々の短冊で異なるため、安定して同じ性能の電池を作製することが困難であった。

#### 【0045】比較例2

実施例1で用いたものと同じ正極活物質塗工液及び負極活物質塗工液を用い、塗工方法としていずれもダイコーターを用いて、実施例1で用いたものと同じ集電体の片側全面に連続塗工を行った。以後比較例1と同様にして短冊状電極板とした後、電池の端子となる部分を剥ぎ取った。しかしながら、この方法では、塗工液のロスが大

きく、電極板の製造コストを低下させにくい。

【0046】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、電極用塗工液の塗工にノズル塗工装置を用いることによって、集電体面に、活物質塗工液をパターン状に、高速で且つ正確に塗工することができ、しかも高価な活物質のロスが少ない電極板及びその製造方法が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の方法で用いたノズル塗工装置の1例を示す斜視図。

【符号の説明】

1：ノズル塗工装置

2：XYロボット

\* 3：ノズル

4：支持体

5：集電体

6：液体容器

7：塗工面

8：パイプ

9：タンク

10：コントローラー

11：基台

12：フレーム

13：X方向駆動装置

14：制御装置

\*

【図1】

